

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-163871

(P2001-163871A)

(43)公開日 平成13年6月19日 (2001.6.19)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

C 07 D 331/02

識別記号

F I

テ-マコード(参考)

C 07 D 331/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平11-349079

(71)出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成11年12月8日 (1999.12.8)

(72)発明者 島川 千年

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 森尻 博之

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(74)代理人 100088328

弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 エピスルフィド化合物の製造方法

(57)【要約】

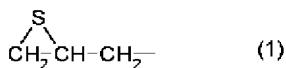
【課題】 エポキシ化合物をエピスルフィド化し、得られるエピスルフィド化合物を製造するに際し、目的とするエピスルフィド化合物のタール化防止、収率向上、重合して得られた樹脂の耐候性を改良する製造方法を提供する。

【解決手段】 エポキシ化合物をエピスルフィド化反応し、エピスルフィド化合物を製造する方法において、プロトン酸の存在下でイソチウロニウム塩を経由しアンモニア、又はアンモニウム塩にて加水分解する事を特徴とするエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【特許請求の範囲】

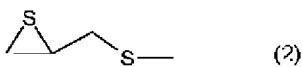
【請求項1】 エポキシ化合物をエピスルフィド化反応して、下記式(1)で表される部分構造を分子内に1個以上有するエピスルフィド化合物を製造するに際し、エポキシ化合物を相当するイソチウロニウム塩とした後、アンモニア、又はアンモニウム塩で加水分解するをことを特徴とするエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【化1】



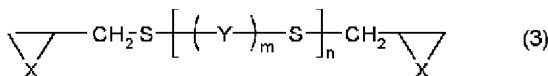
【請求項2】 エピスルフィド化合物が下記式(2)で示されるエピチオプロピルスルフィド基を1個以上有する化合物である請求項1記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【化2】



【請求項3】 エピスルフィド化合物が下記一般式(3)で表される化合物である請求項2記載の化合物の製造方法

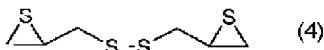
## 【化3】



(XはS原子又はO原子をそれぞれ別に表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭化水素数1～10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアノ基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0～2の整数を表し、nは0～4の整数を表す。)

【請求項4】 一般式(3)で表されるエピスルフィド化合物が下記式(4)で示されるビス(β-エピチオプロピル)ジスルフィドである請求項3記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【化4】



【請求項5】 アンモニア、又はアンモニウム塩の使用量がエポキシ化合物に対して、0.5当量以上2.0当量以下の範囲にある請求項1記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はエピスルフィド化合物の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 高屈折率樹脂用モノマーはその光学的特性から、プラスチックレンズ材料として近年多用されて

いる。プラスチックレンズに要求されている性能は光学性能として高屈折率、高アッペ数、物理的性性質としては高耐熱性、低比重である。これらの性能の中で、高耐熱性、低比重については現在の高屈折率プラスチックレンズでも高いレベルで実用されている。しかしながら、屈折率とアッペ数に関しては屈折率が上昇するほどアッペ数が低下すると言った相反する物性であるため両方を同時に向上させることは非常に困難である。そこでアッペ数の低下を抑えながら、高屈折率化を行う検討が盛んに行われており、これらの検討の中でも最も代表的なものは特開平9-110979号公報及び特開平9-71580号公報及び特開平9-255781号公報でエピスルフィド化合物を使用することであり、本出願人らもWO89/10575、特開平11-140070号公報、特開平11-183702号公報、特開平11-183702号公報等のエピスルフィド系高屈折率レンズ用の樹脂を提案している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 これらのエピスルフィド化合物を用いる事で、比較的高いアッペ数を有しながら極めて高い屈折率を得ることができる。しかしエポキシ化合物をチア化しこれらの化合物を製造するに際し、公知(J. am. Chem. Soc. 75, 4959、(1953))の方法において用いられているアルカリ金属の炭酸塩を用いて得られたエピスルフィド化合物を重合して得られる樹脂は耐候性が悪いという問題があった。

## 【0004】

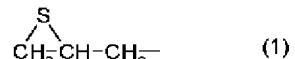
【課題を解決するための手段】 この様な問題点を解決すべく検討した結果、エポキシ化合物をプロトン酸の存在下でイソチウロニウム塩化を経由後、特定の塩基であるアンモニア、アンモニウム塩にて加水分解反応を行う事でエピスルフィド化合物を得、該エピスルフィド化合物を重合して得られた樹脂の耐候性が改良できることを見出し、本発明に至った。

## 【0005】 既ち、本発明は

(A) エポキシ化合物をエピスルフィド化反応して、式(1)で表される部分構造を分子内に1個以上有するスルフィド化合物を製造するに際し、エポキシ化合物を相当するイソチウロニウム塩とした後、アンモニア、又はアンモニウム塩で加水分解するをことを特徴とするエピスルフィド化合物の製造方法。

## 【0006】

## 【化5】

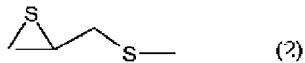


【0007】 (B) エピスルフィド化合物が下記式(2)で示されるエピチオプロピルスルフィド基を1個以上有する化合物である(A)記載のエピスルフィド化

合物の製造方法。

【0008】

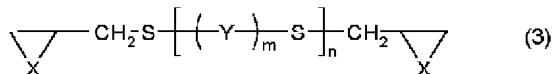
【化6】



【0009】(C) エピスルフィド化合物が下記一般式(3)で表される化合物である(B)記載のエピスルフィド化合物の製造方法

【0010】

【化7】

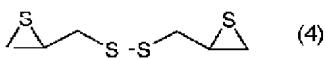


(XはS原子又はO原子をそれぞれ別に表し、このSの個数は三員環を構成するSとOの合計に対して平均で50%以上である。Yは置換又は未置換の直鎖、分岐又は環状の炭化水素数1~10の炭化水素基、置換又は未置換の1,4-ジチアソ基、アリーレン基、アラルキレン基を表す。mは0~2の整数を表し、nは0~4の整数を表す。)

【0011】(D) 一般式(3)で表されるエピスルフィド化合物が式(4)で示されるビス(β-エピチオプロピル)ジスルフィドである(C)記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

【0012】

【化8】



【0013】(E) アンモニア、又はアンモニウム塩の使用量がエポキシ化合物に対して、0.5当量以上2.0当量以下の範囲にある(A)記載のエピスルフィド化合物の製造方法。

である。

【0014】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明においてイソチウロニウム塩加水分解塩基として用いられる塩基としては、アンモニア、又は炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、カルバミン酸アンモニウム、酢酸アンモニウム、塩化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリメチルアンモニウム、臭化トリエチルベンジルアンモニウム、塩化トリオクチルメチルアンモニウム、塩化トリブチルベンジルアンモニウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、臭化トリメチルフェニルアンモニウム、臭化テトラメチルアンモニウム、臭化テトラエチルアンモニウム、臭化テトラ-n-ブチルアンモニウム、ヨウ化テラメチルアンモニウム、ヨウ化テトラ-n-ブチルアンモニウム、等のアンモニウム塩が挙げられるが、例示化合物に限定されるものではない。これらの塩基は単独でも2種類以上でも同時に用い

ることも可能である。

【0016】塩基の使用量はイソチウロニウム塩形成に用いる酸成分に対して好ましくは0.5当量から2.5当量、更に好ましくは0.9当量から1.5当量の範囲である。

【0017】イソチウロニウム塩化の際に用いられる酸成分としては、プロトン酸でもルイス酸でも使用できるがプロトン酸が好ましく用いられる。具体的には、有機のプロトン酸では酢酸、蟻酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、蔥酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、コハク酸、フマル酸、パラトルエンスルホン酸、アジピン酸、アスパラギン酸、アミノ安息香酸、クロロ安息香酸、アミノフェノール、イソ吉草酸、イソニコチン酸、クエン酸グルタミン酸、マレイン酸、グルタル酸、蟻酸、乳酸、酪酸、サリチル酸、安息香酸、クロロプロピオン酸、ケイ皮酸、シアノ安息香酸、シアノ酢酸、尿酸、ヒドロキシ安息香酸、フェニル酢酸、フェノキシ酢酸、フルオロ酢酸、プロピオン酸、マロン酸、イソフタル酸、メルカプト酢酸、リンゴ酸、タル酸、アクリル酸等、無機のプロトン酸では、硫酸、塩酸、硝酸、磷酸、ホウ酸、臭化水素酸等が挙げられる。プロトン酸の使用量はエポキシ化合物に対して、0.5当量以上2.5当量以下が好ましく、更に好ましくは0.9当量以上1.5当量以下が好適である。用いられるプロトン酸は上記のうち単独でも2種類以上を同時に用いる事も可能である。

【0018】イソチウロニウム塩化に際しては反応溶媒は使用してもしなくても良いが、使用する場合、溶媒としてはエーテル類、アルコール類、ケトン類、エステル類、水等が挙げられる。エーテル類としては、エチルエーテル、ジクロロエチルエーテル、イソプロピルエチルエーテル、n-ブチルエーテル、イソブチルエーテル、プロピルエーテル、イソプロピルエーテル、イソアミルエーテル、ジイソアミルエーテル、n-ヘキシルエーテル、メチルフェニルエーテル、n-ブチルフェニルエーテル、アミルフェニルエーテル、ベンジルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、エチレングリコールイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のエーテル類

【0019】アルコール類としてはメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノー

ル、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ペンタノール、n-ヘキサノール、メチルアミノアルコール、2-エチルブタノール、n-ヘプタノール、n-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、2-エチルヘキサノール、3, 5, 5-トリメチルヘキサノール、ノナール、n-デカノール、ウンデカノール、n-ドデカノール、ヘプタデカノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-メチルシクロヘキサノール、フリフリルアルコール、テトラヒドロフリフリルアルコール等のアルコール類

【0020】ケトン類としては、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル-n-アミルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジエチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、ジ-n-プロピルケトン、ジイソブチルケトン、アセトニルアセトン、メシチルオキシド、イソホロン、シクロヘキサン、o-シクロヘキサン、アセトフェノン等のケトン類

【0021】エステル類としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸-n-アミル、酢酸イソアミル酢酸メチルイソアミル、酢酸メトキシブチル、酢酸sec-エチルブチル、酢酸-2-エチルヘキサノール、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸-n-ブチル、プロピオン酸イソアミル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸-n-ブチル、酪酸イソアミル、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸アミル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、乳酸エチル、乳酸メチル、乳酸-n-ブチル、乳酸アミル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸イソアミル、安息香酸ベンジル、ケイ皮酸メチル、ケイ皮酸エチル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、シュウ酸ジアミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、等のエステル類、等が挙げられる

【0022】以上の溶媒を単独或いは、混合して用いても良好な結果を与える。

【0023】本発明に用いられるチア化剤としてチオ尿素が挙げられる。チオ尿素の使用量はエポキシ化合物に対して0.5当量から3当量、の範囲で使用することができ好ましくは0.8当量から2当量、更に好ましくは当量から1.5当量の範囲である。

【0024】反応温度は-20°C以上80°C以下の温度で実施するのが好ましく、より好ましくは0°C以上30°C以下の温度で反応することが収率向上に良好な結果を

与える。

【0025】本発明で得られるエピスルフィド化合物としてはビス(β-エピチオプロピル)スルフィド、ビス(β-エピチオプロピル)ジスルフィド、ビス(β-エピチオプロピルチオ)メタン、1, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-メチルプロパン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-メチルブタン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ブタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ペンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-メチルペンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-3-チアペンタン、1, 6-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ヘキサン、1, 6-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-メチルヘキサン、3, 8-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-3, 6-ジチアオクタン、1, 2, 3-トリス(β-エピチオプロピルチオ)プロパン、2, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)プロパン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2-(β-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-3-チアペンタン、1-(β-エピチオプロピルチオ)-2, 2-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-4-チアヘキサン、1, 8-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-4, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-4, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 8-ビス(β-エピチオプロピルチオ)-2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-3, 6-ジチアオクタン、1, 1, 1-トリス[2-(β-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル]-2-(β-エピチオプロピルチオ)エタン、1, 1, 2, 2-テトラキス[2-(β-エピチオプロピルチオ)エチル]チオメチル]-2-(β-エピチオプロピルチオ)エタン等の鎖状脂肪族β-エピチオプロピルチオ化合物

【0026】1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)シクロヘキサン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)シクロヘキサン、2, 5-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)-1, 4-ジチアン、等の環状脂肪族β-エピチオプロピ

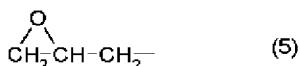
## ルチオ化合物

【0027】1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオ)ベンゼン、1, 3-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、1, 4-ビス(β-エピチオプロピルチオメチル)ベンゼン、ビス-[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]-メタン、2, 2-ビス-[4-(β-エピチオプロピルチオ)フェニル]-ブロパン、等の芳香族β-エピチオプロピルチオ化合物を挙げる事ができ、更にこれらのエピチオ基の一部がエポキシ基である化合物が例示できるが、これらの例示化合物に限定されるものではない。

【0028】本発明は(5)式で示されるエポキシプロピル基を1個以上有する化合物をイソチウロニウム塩経由にて加水分解後、エピスルフィド化合物を製造するに際し、加水分解塩基としてアンモニア、又はアンモニウム塩を用いる事で、得られるエピスルフィド化合物を重合して得られる樹脂の耐候性を改良するものである。

【0029】

【化9】



【0030】本発明の反応は通常、反応器内にあらかじめ反応溶媒及び、プロトン酸、チア化剤、エポキシ化合物を同時に或いは、エポキシ化合物及び、チア化剤を滴下装入、又はエポキシ化合物のみを滴下しながら所定の時間室温にてイソチウロニウム塩化し、反応終了後は冷却しながらアンモニアを滴下し加水分解後に溶媒と反応マス層を分液し目的物を得るものである。

【0031】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例により具体的に説明する。

【0032】樹脂の耐候性試験は以下の方法により評価した。

耐候性：カーボンアークフェードメーター20時間照射の色相変化を照射前と照射後のYI値の差(ΔYI)で表した。

YI値：ミノルタ色彩計CR-200を用いて測定した。

重合方法：エピスルフィド化合物、触媒、UV吸収剤を混合し、ガラスモールドに注入後、所定の重合パターンにて加熱重合する。

【0033】実施例1

温度計、攪拌機を備えた1000m1四つ口フラスコに水1000m1、チオ尿素40.7g(0.53モル)と2-クロロプロピオニ酸57.9g(0.53モル)を計り取り、窒素雰囲気下で反応器内温を20°Cに保ちながら、ビス-(β-エポキシプロピル)ジスルフィド47.2g(0.26モル)を1時間かけて滴下し滴下終

了後は温度を保ちながら2時間熟成した。熟成終了後にメチルエチルケトン200m1を仕込み、加水分解塩基として28%アンモニア水溶液32.2g(0.53モル)を熟成時の温度を保ちながら滴下し、滴下終了後は同温度を保ちながら3時間熟成した。熟成終了後は30分間静置後、水層と有機溶媒層を分液し、有機層を水洗後、硫酸ナトリウムにて脱水した。得られた有機層を1.33KPaの減圧下30°Cの温度にて溶媒留去し、留去後にビス-(β-エピチオプロピル)ジスルフィドの粗体を得た。得られたエピスルフィド化合物30gと触媒にトリエチルアミン0.15gとUV吸収剤として「バイオソープ583」(商品名、共同薬品製)0.3gを混合し、ガラスモールドに注入後、所定の重合パターンで加熱重合し、得られた厚さ5ミリ平板に成型した樹脂を20時間のカーボンアーク試験にかけ耐候性を調べた。耐候性試験の結果を表1に示した。

【0034】実施例2

実施例1同じフラスコに同様の仕込みで、加水分解塩基として25%炭酸アンモニウム水溶液112.1g(0.29モル)を用いた以外は同じ反応条件、及び後処理を行った。実施例1と同じ重合処方にて得られた樹脂の耐候性試験結果を表1に示した。

【0035】実施例3

実施例1同じフラスコに同様の仕込みで、加水分解塩基として15%重炭酸アンモニウム水溶液307g(0.58モル)を用いた以外は同じ反応条件、及び後処理を行った。実施例1と同じ重合処方にて得られた樹脂の耐候性試験結果を表1に示した。

【0036】比較例1

温度計、攪拌機を備えた1000m1四つ口フラスコにチオ尿素40.7g(0.53モル)と98%硫酸5.1g(0.05モル)を計り取り、窒素雰囲気下で反応器内温を20°Cに保ちながら、ビス-(β-エポキシプロピル)ジスルフィド47.2g(0.26モル)を1時間かけて滴下し滴下終了後は温度を保ちながら2時間熟成した。熟成終了後にトルエン200m1を仕込み、中和塩基として10%苛性ソーダ水溶液20g(0.05モル)を熟成時の温度を保ちながら滴下し、滴下終了後は同温度を保ちながら3時間熟成した。熟成終了後は30分間静置後、水層と有機溶媒層を分液した。分液した有機層を水洗後、硫酸ナトリウムにて脱水した。得られた有機層を1.33KPaの減圧下30°Cの温度にて溶媒留去し、留去後にビス-(β-エピチオプロピル)ジスルフィドの粗体を得た。得られたエピスルフィド化合物30gと触媒にトリエチルアミン0.15gとUV吸収剤として「バイオソープ583」(共同薬品製)0.3gを混合し、ガラスモールドに注入後、所定の重合パターンで加熱重合し、得られた厚さ5ミリ平板に成型した樹脂を20時間のカーボンアーク試験にかけ耐候性を調べた。耐候性試験の結果を表1に示した。

## 【0037】比較例2

比較例1と同じフラスコに同様の仕込みで、加水分解塩基として10%水酸化カリウム28g(0.05モル)として用いた以外は同じ反応条件、及び後処理を行った。比較例1と同じ重合処方にて得られた樹脂の耐候性試験結果を表1に示した。

## 【0038】比較例3

	塩基化合物	添加量(g)	YI-1	YI-2	ΔYI
実施例1	28%安水	32.2	7.5	11.5	4.0
実施例2	25% $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	112.1	7.7	11.4	4.3
実施例3	15% $\text{NH}_4\text{HCO}_3$	307	7.8	11.6	3.8
比較例1	10%NaOH	20	9	15	6.5
比較例2	10%KOH	28	9.2	15.2	6.0
比較例3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	37	9.5	15.4	6.1

YI-1 : 耐候性試験前色相

YI-2 : 耐候性試験後色相

ΔYI : 耐候性試験前後の色相差

## 【0040】

【発明の効果】エピスルフィド化合物の製造に際し、エ

比較例1と同じフラスコに同様の仕込みで、加水分解塩基として水酸化カルシウム3.7g(0.05モル)を用いた以外は同じ反応条件、及び後処理を行った。比較例1と同じ重合処方にて得られた樹脂の耐候性試験結果を表1に示した。

## 【0039】

## 【表1】

ボキシ化合物をイソチウロニウム塩化後アンモニア、又はアンモニウム塩で加水分解し、エピスルフィド化反応を行うことにより、得られたエピスルフィド化合物を重合して得られる樹脂の耐候性を改良することが可能となった。

## フロントページの続き

(72)発明者 龍 昭憲

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 河戸 伸雄

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 小林 誠一

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内

(72)発明者 金村 芳信

福岡県大牟田市浅牟田町30番地 三井化学  
株式会社内